



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01020246 A**
(64)(43) Date of publication of application: **24.01.89**

(51) Int. Cl.

C08L 9/00**B60C 1/00****C08K 3/04****C08K 3/36****C08K 5/54****C08K 5/54****C08L 7/00**(21) Application number: **63031864**(22) Date of filing: **16.02.88**(30) Priority: **23.04.87 JP 62 98501**(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP**(72) Inventor: **MUKAI TAKAMICHI
TAKESHITA MICHITAKA**(54) **RUBBER COMPOSITION FOR TIRE**

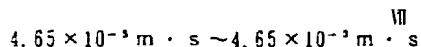
carbon black).

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

PURPOSE: To obtain the title composition improved in both of high-temperature reinforcing property and heat build-up at room temperature, by mixing a rubber component with a specified reinforcing carbon black, a silane coupling agent and, optionally, silica.

CONSTITUTION: The title composition is formed by mixing 100pts.wt. rubber component comprising natural rubber or/and a diene synthetic rubber with 30W150pts.wt. reinforcing carbon black of an N₂SA of 70W250m²/g, a DBP absorption of 80W150m²/100g, a concentration of the total acidic groups introduced to the surface of 0.25W2.0μeq./m², a proportion of weak acid groups to the total acidic groups 365%, and a pH of 3W5.5, 0W40pts.wt. silica and a silane coupling agent selected a compound of formula II (wherein X is NO, SH, NH₂, Cl, NH or the like, Y is a 1W4C alkyl, alkoxy or Cl, and n and m are each 1W6) and a compound of formula III (wherein X' is formula IV, V or VI, and Y, m and n are as defined above) in an amount in the range of formula VII (wherein m is the number of pts.wt. of carbon black added, and S is the N₂SA value of the



⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-20246

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月24日

C 08 L 9/00

B 60 C 1/00

C 08 K 3/04

3/36

5/54

K C T

K C X

C A M

K D V

7634-3D

6845-4J

6845-4J

A-6845-4J

C 08 L 7/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 タイヤ用ゴム組成物

⑯ 特 願 昭63-31864

⑰ 出 願 昭63(1988)2月16日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)4月23日 ⑲ 日本(J P) ⑳ 特願 昭62-98501

㉑ 発 明 者 迎 宇 宙 東京都小平市小川東町3-5-5

㉒ 発 明 者 竹 下 道 孝 東京都小金井市中町3-18-15

㉓ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 タイヤ用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲


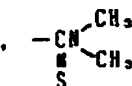
1. 天然ゴム、ジエン系合成ゴムおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれたゴム成分100重量部に対して、窒素吸着法により測定した比表面積 (N_2SA) が $70 \sim 250 m^2/g$ でジブチルフタレート吸油量 (DBP吸油量) が $80 \sim 150 ml/100g$ の範囲内のカーボンブラックであって、該カーボンブラック表面に導入された全酸性基の濃度が $0.25 \sim 2.0 \mu eq/m^2$ 、全酸性基中の弱酸性基の割合が少なくとも65%であり、PH値が $3 \sim 5.5$ の範囲内の補強性カーボンブラック30~150重量部と、シリカ0~40重量部と、次の一般式(1)および(2):

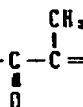
 $Y_3-Si-C_nH_{2n}S_mC_nH_{2n}Si-Y$, または $Y_3-SiC_nH_{2n}X \quad \dots\dots(1)$

(式中の X はニトロソ基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、塩素原子、イミド基、Y は炭素数1~4個のアルキル基

またはアルコキシル基、あるいは塩素原子、n および m は夫々1~6の整数を示す)

 $Y_3SiC_nH_{2n}S_mX' \quad \dots\dots(2)$

(式中の X' は  , 

または  , Y, m および n は夫々

前記のものと同一ものを示す)

で表わされる化合物から成る群から選択されたシランカップリング剤の少なくとも1種を $4.65 \times 10^{-5} m \cdot s \sim 4.65 \times 10^{-3} m \cdot s$ (m はカーボンブラックの添加重量部数、s はカーボンブラックの N_2SA 値を示す) の範囲内で添加・混合したことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はタイヤ用ゴム組成物に関するものであり、更に詳しくは発熱性および高温での補強性の

改良されたタイヤ用ゴム組成物に関するものである。

(従来の技術)

タイヤおよび種々のゴム製品に使用されるゴム組成物において発熱性と補強性の同時改良を図る試みは従来より色々と検討がなされている。

例えば、本件出願人が先に出願した特開昭62-18446号公報では、低温プラズマ処理によりカーボンブラック表面に導入される-COOH基の如き強酸性の生成を抑制し、主に-OH基を優先的に生成させることでカーボンブラックの分散性が改良され、これによりゴム組成物の耐発熱性および補強性が向上し得ることが開示されている。

一方、特開昭50-88150号公報には天然ゴムと合成ゴムの混合物中に所定量の活性珪酸充填剤およびビス(アルコキシシリルアルキル)-オリゴスルフィドの少なくとも1種を場合により、ゴム成分100部に対して0.1~50部のカーボンブラックと併用・混合することが示されている。同様に特開昭61-287802号公報には、天然ゴムとステレ

ンブタジエンゴムとを併用するゴム組成物に対して、ヨウ素吸着法により測定した比表面積(IA)が100mg/g以上のカーボンブラック30~50部と、シリカ5~30部と、一般式

(OR)_nSiC_nH_{2n+1}SnC_nH_{2n+1}Si(OR)_m、または
(OR)_nSiC_nH_{2n+1}X (これら式中のRはアルキル基、Xはメルカプト基、アミノ基またはエポキシ基、n, mは夫々正の整数を示す)で表わされるシランカップリング剤0.5~6部と、所定量の軟化剤とを含むゴム組成物をキャップ/ベース構造の2層トレッド構造タイヤのベースゴムに適用することにより、耐カット性に優れかつ発熱性の少ないタイヤを提供する技術が開示されている。

また、特開昭61-291659号公報では導電性カーボンブラックを溶媒中でシリコン化合物にて処理し、動的熱安定性を向上させた改質カーボンブラックが、また特開昭62-197429号公報ではポリブタジエン100重量部に対して(A)導電性カーボンブラック10~50重量部と(B)有機シランカップリング剤および/またはイミダゾール系化合物0.5~5

重量部とを配合した導電性収縮フィルム用組成物が夫々開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら前記先行技術を、本発明の目的とする耐発熱性および補強性の同時大幅向上という観点からみた場合、尚不十分であるといわざるを得ない。

すなわち、前記特開昭62-18446号公報記載の技術は、低温プラズマ処理でカーボンブラック表面に-OH基を優先的に生成させカーボンブラックの分散性を向上させることでゴム組成物の発熱性と補強性の両立を試みているが、このものはカーボンブラックの表面が変性されており活性状態にあってもゴムポリマーとの相互作用が十分でなく、従って使用条件が苛酷なタイヤ用ゴム組成物として使用した場合、特に高温での補強性の面で実用上不十分な点がみられた。

一方、前記特開昭50-88150号および特開昭61-287802号公報記載の技術は、シリカとシランカップリング剤に更に補強性カーボンブラックを併

用・混合したゴム組成物であるが、これらのものは共通して、シランカップリング剤を混合するかあるいはこれでカーボンブラックを変性してもシランカップリング剤とカーボンブラックとの化学的結合が十分に行われにくく、カーボンブラックとシランを介してのゴムポリマー同士の結合が十分にされ得ない。その結果、特に高温での引張強度の面と発熱性(tan δ)の面でタイヤ用ゴム組成物として実用上十分満足し得るレベルまで到達しているとはみられなかった。従ってこれら技術には、高温での補強性が要求されるような高性能タイヤ部材への適用を考えた場合には自ずと限界があった。

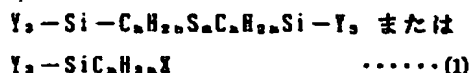
そこで本発明の目的は、上記問題点を解消し、発熱性および高温での補強性に極めて優れたタイヤ用ゴム組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

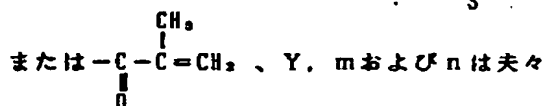
本発明者等は、上記問題点を解消し、タイヤ用ゴム組成物に要求される補強性と発熱性を両立し、更にこれら特性を実用上の効果が得られるまで高

めるべくカーボンブラックの表面活性状態に注目して鋭意検討を重ねた結果、表面に適度の-OH基が存在するカーボンブラックとシランカップリング剤とを所定量ゴム組成物に配合することにより、カーボンブラック表面でシランカップリング剤との相乗作用が認められ、この結果実用上極めて優れた効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、天然ゴム、ジエン系合成ゴムおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれたゴム成分100重量部に対して、窒素吸着法により測定した比表面積(N_2SA)が $70 \sim 250 m^2/g$ でジブチルフタレート吸油量(DBP吸油量)が $80 \sim 150 ml/100g$ の範囲内のカーボンブラックであって、該カーボンブラック表面に導入された全酸性基の濃度が $0.25 \sim 2.0 \mu eq/m^2$ 、全酸性基中の弱酸性基の割合が少なくとも65%であり、pH値が $3 \sim 5.5$ の範囲内の補強性カーボンブラック30 \sim 150重量部と、シリカ0 \sim 40重量部と、次の一般式(1)および(2)：



(式中のXはニトロソ基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、塩素原子、イミド基、Yは炭素数1 \sim 4個のアルキル基またはアルコキシ基、あるいは塩素原子、nおよびmは夫々1 \sim 6の整数を示す)



前記のものと同じものを示す)

で表わされる化合物から成る群から選択されたシランカップリング剤の少なくとも1種を $4.65 \times 10^{-5} m \cdot s \sim 4.65 \times 10^{-3} m \cdot s$ (mはカーボンブラックの添加重量部数、sはカーボンブラックの N_2SA 値を示す)の範囲内で添加・混合したことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物に関するものである。

本発明において使用することのできるジエン系合成ゴムとしては、合成イソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロブレンゴムおよびニトリルゴム等がある。

また、表面に-OH基の導入されたカーボンブラックは、例えば前記特開昭62-184463号公報において本件出願人が提示した真空低温プラズマ処理法やオゾン等を用いる化学処理法で変性処理することにより得られる。

かかるカーボンブラックと併用するシランカップリング剤の添加量は、前述の如くカーボンブラックの添加量との関係で特定され、好ましくは $1.16 \times 10^{-4} m \cdot s \sim 1.16 \times 10^{-3} m \cdot s$ の範囲内である。また、本発明のゴム組成物にシリカを添加する場合には、シランカップリング剤の添加量はシリカの添加量によっても規制され、 $0.05 m' \sim 0.2 m'$ (m' はシリカの添加重量部数を示す)の関係を満足することが必要となる。

尚、カーボンブラックをシランカップリング剤

と併用する際に、-OH基を導入すべく表面処理されたカーボンブラックをシランカップリング剤で予め変性処理してもよい。この場合のシランカップリング剤による変性処理方法としては、①ヘンシエルミキサーを用い室温乃至80℃の温度雰囲気中でカーボンブラックとシランカップリング剤とを5 \sim 20分間混合攪拌する方法と、②シランカップリング剤を含んだメタノール溶液中に酸化処理カーボンを入れ、室温乃至80℃の温度雰囲気中で5 \sim 20分間混合攪拌する方法とがある。

本発明のゴム組成物には加硫剤の硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤あるいは充填剤等を適宜配合することができるのは勿論のことである。

尚、本発明における N_2SA の測定はASTM D3037により、またDBP吸油量の測定はASTM D3493に準拠して行った。

(作用)

本発明のゴム組成物に配合する補強性カーボンブラックは、 N_2SA が $70 \sim 250 m^2/g$ でDBP吸油量が $80 \sim 150 ml/100g$ の範囲内であることが要求

されるが、これはこのK₂SA値およびDBP吸油量が夫々の下限値より小さい場合には分散性改良効果が小さく、また上限を超える場合にも分散性が悪く、発熱性が増大するからである。

また本発明では、かかるカーボンブラックの表面に導入される全酸性基の濃度が0.25~2.0 $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ で全酸性基の中の弱酸性基の割合が少なくとも65%の範囲内と規定するが、これはこの下限値未満では高温時の引張強度が低下し、また上限を超えると破断伸びが低下して破壊特性が低下し好ましくないからである。好ましくは、全酸性基の濃度は0.3~0.8 $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ で全酸性基の中の弱酸性基の割合が少なくとも65%の範囲内とする。更に本発明では、-OH基導入によるpH値を3~5.5の範囲内と規定するが、これはpH値が3未満では加硫が遅れ好ましくなく、一方5.5を超えると-OH基が減少して本発明の目的を達成することができなくなるからである。

以上述べてきた特性を有するカーボンブラックの添加量はゴム成分100重量部に対し30~150重

量部の範囲内とするわけだが、これは30重量部未満ではゴム組成物に対し補強効果が十分でなく、一方150重量部を超えるとゴムに対する分散性が悪くなり好ましくないからである。好ましくは、かかるカーボンブラックの添加量を40~100重量部の範囲内とする。またシリカ併用の場合にはシリカの添加量は40重量部が限度であり、これを超えてシリカを添加すると耐摩耗性、高温破壊性が低下するため好ましくない。尚、本発明ではシリカを添加しなくとも効果が発揮される。

次に、本発明のゴム組成物に配合するシランカップリング剤の添加量は、上述の如くカーボンブラックの添加量によって特定され、必要に応じてシリカを添加する場合にはシリカの添加量によっても特定されることになるが、かかる添加量が $4.65 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}$ 未満ではカップリング効果が極めて小さいために発熱性の改良効果が見られず、一方 $4.65 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}$ を超えると補強性が低下して好ましくない。好ましくは、シランカップリング剤の添加量を $1.16 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s} \sim 1.16 \times 10^{-3} \text{ m}$

$\cdot \text{s}$ の範囲内とする。

表面に-OH基導入処理が施されたカーボンブラックとシランカップリング剤とを混合・添加する上記配合処法は従来全く知られておらず、本発明において初めて行われたものである。本発明の構成とすることで補強性と発熱性の大幅な改良効果がみられるのは、-OH基導入処理が施されて分散性が改良された活性カーボンブラックとシランカップリング剤との間に化学的に強固な一次結合が形成され、更にこのシランカップリング剤がゴムポリマーとの間で相互作用してカーボンブラック-シランカップリング剤-ゴムポリマー間が全体的に高温にも強い結合を形成するからである。

(実施例)

次に本発明を実施例により説明する。

まずは、真空低温プラズマ処理したカーボンブラックを用いて試作した各種試験ゴム組成物について行った物性試験について説明する。

真空低温プラズマ処理

500 mlのバイレックス製フラスコ型プラズマ

チャンバー内にカーボンブラック50gを入れ、処理を均一にし灰化を抑制するために少なくとも5rpm以上でフラスコを回転させながら真空低温プラズマ処理を行った。

この真空低温プラズマ処理は、高周波出力(13.56 MHz) 25 W、真空度0.3 Torrおよび処理ガス流量50 ml/minの条件下、次の第1表に示す処理ガスおよび処理時間にて行った。

かかる処理により各カーボンブラックの表面に導入された-OH基の濃度およびpH値は以下のようにして測定した。

-OH基の濃度測定

カーボンブラック表面の-OH基の濃度は H. P. Boehm の方法 (Angew. Chem. internat. Edit., 5, 533 (1966) および同, 3, 669 (1964)) に従い、表面-OH基を炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムにより中和することにより求めた。

pH値の測定

試料1gをイオン交換水100 ml中に添加して15分間煮沸し、48時間放置した後、スターラでか

き混ぜ乍ら懸濁液のpH値をpHメーターで測定した。

表面-OH基の濃度およびpH値の測定結果を第1表に併記する。

第1表

カーボン種	処理条件		-OH基 (個/μ ²)	pH値	シランカップリング剤 による変性 の有無	備考
	処理ガス	処理時間 (時間)				
HAFカーボンA #1	—	—	9.3×10^{11}	7.1	無	参考カーボン ブラック
HAFカーボンB	O ₂ /エー =50/50	6	1.0×10^{12}	2.6	無	
HAFカーボンC	エー	0.5	4.3×10^{12}	4.8	無	本発明に係 るカーボン ブラック
HAFカーボンD	エー	1.0	1.1×10^{12}	4.2	無	
HAFカーボンE	エー	2.0	1.5×10^{12}	3.4	無	
ISAFカーボンF #2	エー	1.0	1.3×10^{12}	4.0	無	
HAFカーボンG	エー	1.0	3.6×10^{12}	4.4	有 #3	

#1...未処理のHAFカーボンブラックのN₂SA:88μ²/g, IA:80μg/g, DBP:103ml/100g

#2...未処理のISAFカーボンブラックのN₂SA:116μ²/g, IA:120μg/g, DBP:115ml/100g

#3...使用したシランカップリング剤: 3-トリメチルシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイル-チトラスルフィド (第2表中b)、変性量: カーボンブラックに対して2% (重量) 反応変性

上述の如く処理した第1表に示す各種カーボンブラックを、下記の第2表に示すシランカップリング剤と共に以下の第3表に示す配合割合(重量部)でゴム成分等と配合して、各種試験ゴム組成物を作成した。

これら試験ゴム組成物につき、以下に示す引張強度、モジュラスおよび発熱性としてtan δを測定した。

引張強度

JIS K6301に準じて100℃にて測定した。

モジュラス

JIS K6301に準じて100℃にて300%伸長時の引張応力を測定した。

tan δ

レオメトリックス社製メカニカルスペクトロメーターを用いて、動的剪断歪振幅1.0%、振動1.0Hzおよび測定温度30℃にて測定した。値が小さい程分散性は良好である。

引張強度、モジュラスおよびtan δの測定結果を第3表に併記する。

第2表

種類	化合物名	構造式
シランカップリング剤a	ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルフィド	$[(C_2H_5O)_3Si(C_6H_5)_2]_2S_4$
シランカップリング剤b	3-トリメチルシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイル-チトラスルフィド	$(CH_3O)_3Si(C_6H_5)_2S_2CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2C(=S)CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$
シランカップリング剤c	トリメチルシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイル-チトラスルフィド	$(CH_3O)_3Si(C_6H_5)_2S_2CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2C(=S)CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$
シランカップリング剤d	トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイル-チトラスルフィド	$(C_2H_5O)_3Si(C_6H_5)_2S_2CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2C(=S)CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$
シランカップリング剤e	ジメチルシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイル-チトラスルフィド	$(CH_3O)_2Si(C_6H_5)_2S_2CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2C(=S)CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$

第 3 表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 5	実施例 4	比較例 6
天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	80	80	—
イソブレンゴム	—	—	—	—	—	—	—	20	20	—
スチレン-ブタジエンゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
HAF カーボンA	50	50	—	—	—	—	—	—	—	—
“ B	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—
“ C	—	—	—	50	50	—	—	—	—	55
“ D	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—
“ E	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
ISAFカーボンF	—	—	—	—	—	—	—	60	60	—
HAF カーボンG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ニブシールAQ*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シランカップリング剤種 (量)	—	b(1.0)	b(1.0)	—	b(1.0)	b(1.0)	c(1.0)	—	d(1.0)	—
ZnO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アミン系老化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
シクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミド	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
ジベンゾチアジルスルフィド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
ゴム物性	100℃での引張強度 (kgf/cm ²)	168	170	143	147	184	196	182	142	188
	発 熱 性 (tan δ)	0.123	0.125	0.095	0.084	0.069	0.064	0.059	0.137	0.131
	100℃でのモジュラス (kgf/cm ²)	27	30	28	24	32	37	41	32	45
										34

* …日本シリカ社製のシリカ

第 3 表 (つぎ)

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 7	比較例 8	実施例 9
天然ゴム	—	—	—	100	100	100	100
イソブレンゴム	—	—	—	—	—	—	—
スチレン-ブタジエンゴム	100	100	100	—	—	—	—
HAF カーボンA	—	—	—	—	—	30	—
“ B	—	—	—	—	—	—	—
“ C	55	55	—	—	50	—	—
“ D	—	—	55	—	—	—	—
“ E	—	—	—	—	—	—	30
ISAFカーボンF	—	—	—	—	—	—	—
HAF カーボンG	—	—	—	51	—	—	—
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ニブシールAQ	—	—	—	—	—	25	25
シランカップリング剤種 (量)	a(1.0)	a(0.0)	e(1.0)	—	b(25)	b(3.0)	b(3.0)
ZnO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アミン系老化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
シクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミド	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
ジベンゾチアジルスルフィド	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—
ゴム物性	100℃での引張強度 (kgf/cm ²)	121	115	112	196	133	145
	発 熱 性 (tan δ)	0.159	0.143	0.143	0.073	0.061	0.075
	100℃でのモジュラス (kgf/cm ²)	40	44	39	40	63	26
							35

次に、下記に示す酸化処理したカーボンブラックを用いて、前述のようにして物性試験を行った。

カーボンブラックの酸化処理 1

ISAF級カーボンブラック（商品名 旭 #80、旭カーボン製；窒素吸着比表面積 $117\text{m}^2/\text{g}$ 、ジブチルフタレート吸油量 $115\text{ml}/100\text{g}$ ）（下記の第4表に示すISAFカーボンA） 100g を 1L に過酸化水素 2g を含む水溶液に加え、 $60\sim 70^\circ\text{C}$ に加熱して攪拌しながら30分間反応させた。反応完了後のカーボンブラック懸濁液を濾過し、次に乾燥機内 120°C で12時間乾燥させて酸化処理カーボンブラックを調製した（ISAFカーボンC）。酸化処理されたカーボンブラックは全酸性基が $0.34\mu\text{eq}/\text{m}^2$ 、弱酸性基が $0.28\mu\text{eq}/\text{m}^2$ で弱酸性基の割合が82%という特性を有していた。

また、過酸化水素の量を 0.1g 、 5.0g 、 20.0g 、 30.0g と変量させ酸化状態の異なるカーボンブラックを同様の操作により調製した（IDAFカーボンB、D～F）。

更に、HAF級カーボンブラック（RAFカーボンJ）

を過酸化水素の量 5.0g にて上記と同様の処理を施し、酸化処理HAFカーボンブラックを調製した（HAFカーボンK）。

カーボンブラックの酸化処理 2

酸化処理1で使用したカーボンブラックを用い、過酸化水素に替えて、1%硝酸水溶液で処理した（ISAFカーボンG）。

カーボンブラックの酸化処理 3

酸化処理1で使用したカーボンブラック 100g に対し、オゾン発生装置からのオゾンを含む空気を $5\text{L}/\text{min}$ の流量で30分間通気し、酸化処理した（ISAFカーボンH）。尚、ここで使用したオゾン発生装置のオゾン発生量は、空気を使用した場合で $3.6\text{g}/\text{hr}$ であった。

上記カーボンブラックの特性試験は下記の条件に従って行った。

全酸性基の定量

カーボンブラック 1g を精秤し、 $1/250$ 規定の水酸化ナトリウム溶液 50ml を加え、還流冷却器を付けたフラスコ中で 100°C 、2時間煮沸を行った

後、その上澄液 10ml を $1/500$ 規定の塩酸で滴定した。空試験を同時に並行して行ない両者の差から全酸性基量（ $\mu\text{eq}/\text{g}$ ）を求め、前もって測定しておいた供試カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）で単位表面積当りの全酸性基量（ $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ）を計算した。

弱酸性基の定量

弱酸性基量は次式、

弱酸性基量（ $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ）＝全酸性基量（ $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ）－強酸性基量（ $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ）

により求めた。

強酸性基の定量

カーボンブラック 2g を精秤し、 $1/50$ 規定の炭酸水素ナトリウム溶液 100ml を加え、室温で4時間振とうした後、その上澄液 20ml に $1/50$ 規定の塩酸 21ml を加え、15分間煮沸した後過剰の塩酸を $1/500$ 規定の水酸化ナトリウムで滴定した。同時に空試験を並行して行ない両者の差から強酸性基量（ $\mu\text{eq}/\text{g}$ ）を求め、前もって測定しておいた供試カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）で単

位表面積当りの強酸性基量（ $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ ）を計算した。

窒素吸着比表面積（ N_2SA ）

ASTM D3037-78に準拠した。

pH

ASTM D1512-75に準拠した。

揮発分

JISK-6221に準拠した。

得られた結果を第4表に示す。

第 4 表

カーボン種	処理液	カーボン100gに対する H ₂ O ₂ の量(g)	H ₂ SA m ² /g	pH	揮発分	全酸性基量 ($\mu\text{eq/g}$)	弱酸性基量 ($\mu\text{eq/g}$)	シランカップ 剤による変性	備 考
ISAFカーボンA	—	—	117	6.5	1.22	0.26	0.23	無	参考カーボンブラック
ISAFカーボンB	H ₂ O ₂ 水溶液	0.1	117	6.5	1.22	0.27	0.23	無	参考カーボンブラック
ISAFカーボンC	H ₂ O ₂ 水溶液	2.0	117	5.4	1.31	0.34	0.28	無	本発明に係る カーボンブラック
ISAFカーボンD	H ₂ O ₂ 水溶液	5.0	117	4.8	1.52	0.42	0.31	無	
ISAFカーボンE	H ₂ O ₂ 水溶液	20.0	118	3.6	2.41	0.75	0.47	無	
ISAFカーボンF	H ₂ O ₂ 水溶液	30.0	119	2.8	2.93	0.84	0.56	無	参考カーボンブラック
ISAFカーボンG	HNO ₃ 水溶液	1.0	117	5.4	1.26	0.35	0.29	無	本発明に係る カーボンブラック
ISAFカーボンH	O ₃ 気体	*1	117	4.7	1.54	0.45	0.33	無	
ISAFカーボンI	H ₂ O ₂ 水溶液	5.0	117	4.8	1.52	0.42	0.31	有 *2	
HAF カーボンJ	—	—	90	6.5	1.28	0.29	0.25	無	参考カーボン
HAF カーボンK	H ₂ O ₂ 水溶液	5.0	90	4.5	1.90	0.52	0.37	無	本発明に係る カーボンブラック

*1 0。処理内容は前述

*2 使用したシランカップリング剤: 3-トリメトキシシリルプロピル-N,N'-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド
(第2表中b)。

変性量: カーボンブラックに対して2% (重量) 反応変性

上述の如く処理した第4表に示す各種カーボンブラックを、上記の第2表に示すシランカップリング剤と共に以下の第5表に示す配合割合(重量部)でゴム成分等と配合して、各種試験ゴム組成物を作成した。配合物の加硫条件は145℃、30分である。

これら試験ゴム組成物につき上記引張強度、モジュラス並びに以下に示す耐摩耗性、 $\tan \delta$ および反発弾性を評価した。

耐摩耗性

ランボーン摩耗試験機を用い、摩耗損失量を測定し、下式によって算出した。

耐摩耗指数 = (比較例9の試験片の容積損失量 / 供試試験片の容積損失量) × 100

値が大なる程耐摩耗性は良好である。

 $\tan \delta$

動的粘弾性測定機(鶴岩本製作所製粘弾性スペクトロメーターVES-S 型)を用いて、動的剪断歪振幅1.0%、周波数50Hzおよび測定温度25℃にて測定した。値が小さい程発熱性が改良されている。

反発弾性

JIS K6300-974に準拠した。

上記物性の測定結果を第5表に併記する。

第 5 表 (その1)

	比較例 9	比較例10	比較例11	実施例11	比較例12	実施例12	実施例13	比較例13	実施例14	実施例15	実施例16
天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
イソブレンゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
スチレン-ブタジエンゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンA	50	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンB	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンC	—	—	—	50	50	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンD	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
ISAFカーボンE	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—
ISAFカーボンF	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
ISAFカーボンG	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
ISAFカーボンH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
ISAFカーボンI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51
HAFカーボンJ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HAFカーボンK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ニブシールAD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シランカップリング剤種 (種)	—	b(1.0)	b(1.0)	b(1.0)	—	b(1.0)	b(1.0)	b(1.0)	b(1.0)	b(1.0)	—
ZnO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
炭酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アミノ系老化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
スチレン-ブタジエン-ベンゾチアゾル	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ゴム物性	100℃での引張強度(kgf/cm ²)	150	158	158	174	160	188	181	165	177	184
	100℃での300%引張率(kgf/cm ²)	95	102	98	97	90	97	96	92	95	96
	耐摩耗指数	100	100	100	100	93	104	102	90	100	101
	発熱性 (tan δ)	0.207	0.203	0.202	0.180	0.180	0.169	0.172	0.180	0.185	0.170
	反発弾性 (%)	56	56	57	60	60	62	62	60	59	62

第 5 表 (その2)

	比較例14	実施例17	比較例15	実施例18	比較例16	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	比較例17	実施例24
天然ゴム	100	100	80	80	—	—	—	—	—	—	100	100
イソブレンゴム	—	—	20	20	—	—	—	100	100	100	—	—
スチレン-ブタジエンゴム	—	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンA	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	30	—
ISAFカーボンB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンD	—	—	60	60	—	60	50	50	50	50	—	30
ISAFカーボンE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ISAFカーボンI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HAFカーボンJ	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HAFカーボンK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ニブシールAD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	20
シランカップリング剤種 (種)	—	a(1.0)	—	c(1.0)	—	d(1.0)	e(0.1)	e(1.0)	e(5.0)	e(20)	b(3.0)	b(3.0)
ZnO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
炭酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アミノ系老化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
スチレン-ブタジエン-ベンゾチアゾル	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ゴム物性	100℃での引張強度(kgf/cm ²)	200	223	151	182	70	88.5	160	180	181	165	170
	100℃での300%引張率(kgf/cm ²)	110	110	90	98	68	89	91	97	104	118	100
	耐摩耗指数	88	90	90	99	60	62	94	99	98	90	100
	発熱性 (tan δ)	0.185	0.153	0.180	0.166	0.258	0.220	0.180	0.165	0.150	0.130	0.180
	反発弾性 (%)	59	65	60	63	37	52	60	63	65	68	60

(発明の効果)

上記第3表および第5表に示す測定結果からも分かるように、本発明の要求を満足するようにOH基導入処理の施されたカーボンブラックとシランカップリング剤とを併用・混合したゴム組成物では、ジェン系ゴムのすべてにおいて高温での補強性と室温での発熱性 ($\tan \delta$) が同時に改良され、特に高温での引張強度面で30~40%、また $\tan \delta$ で10~20%の効果がみられ、これは驚くべき改良効果であるといえる。かかる改良効果は上記変性カーボンブラックと所定量のシランカップリング剤との組み合わせによる相乗効果が発揮されていることの裏付けとなるものである。

手 続 補 正 書

昭和63年 4月20日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特 許 願 第 31864 号

2. 発明の名称

タイヤ用ゴム組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(527 株式会社 ブリヂストン



4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号
霞山ビルディング7階 電話(581)2241 番(代表)

氏 名 (5925) 弁 理 士 杉 村 曉 秀



住 所 同 所

氏 名 (7205) 弁 理 士 杉 村 興 作



5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容(別紙の通り)

万 式
審 査



1. 明細書第29頁第5表(その2)中、実施例17におけるBAP カーボンKの欄の「——」を「50」に訂正する。

代理人弁理士 杉 村 曉 秀

外1名

